

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)EP 1 238 944 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.2002 Patentblatt 2002/37

(51) Int Cl.7: C01B 21/092

(21) Anmeldenummer: 02004986.2

(22) Anmeldetag: 06.03.2002

<div>(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV MK RO SI</div> <div>(30) Priorität: 09.03.2001 DE 10111725</div> <div>(71) Anmelder: Chemetall GmbH 60487 Frankfurt (DE)</div>	<div>(72) Erfinder: • Weiss, wilfried 61440 Oberursel (DE) • Dawidowski, Dirk 60439 Frankfurt (DE)</div> <div>(74) Vertreter: Uppena, Franz, Dr. Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen 53839 Troisdorf (DE)</div>
---	--

(54) Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid, bei dem in einem 1. Verfahrensschritt Lithiummetall mit Ammoniak zu Lithiumbronze umgesetzt wird und in einem 2. Verfahrensschritt die Lithium-

bronze in Gegenwart eines Lösungsmittels mit einem 1,3-Dien oder einem Arylolefin umgesetzt wird.

EP 1 238 944 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid.

[0002] Lithiumamid ist eine starke Base. Sie findet häufig Verwendung als Reagenz in der synthetischen organischen Chemie, z.B. bei Kondensations- oder Alkylierungs-Reaktionen (*Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 5, 3031, L.A. Paquette, John Wiley 1995).

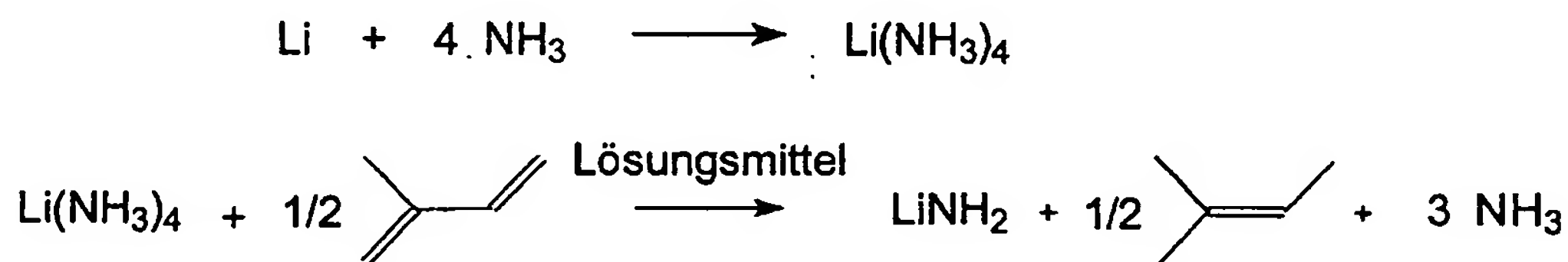
[0003] Übliche Herstellverfahren sehen vor, das Lithiummetall in flüssigem Ammoniak ($T < -33\text{ °C}$) zu lösen und anschließend unter Katalyse einer Übergangsmetallverbindung (z.B. Eisen-III-nitrat: Gmelin, Lithium, Ergänzungsband 20, 279) zum Lithiumamid umzusetzen. Von Nachteil ist das Arbeiten bei tiefen Temperaturen und die Bildung von Wasserstoff.

[0004] Bekannt ist auch die Umsetzung von Lithiummetall und gasförmigem Ammoniak bei Temperaturen über 400 °C . Von Nachteil ist die hohe Temperatur und die Bildung von Wasserstoff.

[0005] Die US 5486343 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid, bei dem Lithiummetall in einem Lösungsmittel mit Ammoniak zu Lithiumbronze umgesetzt wird und anschließend die Lithiumbronze thermisch unter Bildung von Lithiumamid, Wasserstoff und Ammoniak zersetzt wird. Von Nachteil ist auch hier der freiwerdende Wasserstoff.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid zu schaffen, bei dem kein Wasserstoff freigesetzt wird und das möglichst bei Raumtemperatur arbeitet.

[0007] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid, bei dem in einem 1. Verfahrensschritt Lithiummetall mit Ammoniak zu Lithiumbronze umgesetzt wird und in einem 2. Verfahrensschritt die Lithiumbronze in Gegenwart eines Lösungsmittels mit einem 1,3-Dien oder einem Arylolefin umgesetzt wird:



[0008] Bevorzugte 1,3-Diene, bzw. Arylolefine sind Butadien, Isopren, Piperylen, Dimethylbutadien, Hexadien, Styrol, Methylstyrol, Naphthalin oder Anthracen:

[0009] Der 1. Reaktionsschritt kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Bevorzugt wird jedoch auch im 1. Reaktionsschritt in einem Lösungsmittel gearbeitet. Als Lösungsmittel werden bevorzugt acyclische oder cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe oder Ether oder Gemische dieser Stoffe eingesetzt. Beispiele für Lösungsmittel sind Pentan, Cyclopentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Cumol, Ethylbenzol, Tetralin, Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyl-THF, Tetrahydropyran, Diisopropylether, Dibutylether, Dioxan, Methyl-tert-butylether oder Glycolether. Beim Einsatz von THF als alleinigem Lösungsmittel beim 1. Reaktionsschritt ist zu beachten, dass das THF einer langsamen Zersetzungsreaktion unterliegen kann, wobei sich Ethen und Lithiummethenolat bilden.

[0010] Eine bevorzugte Reaktionstemperatur für beide Reaktionsschritte liegt zwischen 0 und 30 °C .

[0011] Die Reaktionswärme im 1. Reaktionsschritt lässt sich z.B. über die Dosiergeschwindigkeit des Ammoniaks kontrollieren. Bei Einsatz eines Lösungsmittels im 1. Reaktionsschritt kann die Wärme über das Lösungsmittel durch Mantelkühlung abgeführt werden. Die gebildete Lithiumbronze schwimmt dann auf dem Lösungsmittel auf und kann zur Reinigung abgetrennt und bei Bedarf gelagert und transportiert werden.

[0012] Die Reaktionswärme im 2. Reaktionsschritt lässt sich z.B. über die Dosiergeschwindigkeit des 1,3 Diens oder Arylolefins kontrollieren. Das gebildete Lithiumamid ist unlöslich und schwerer als die Reaktionslösung. Das hydrierte 1,3 Dien, bzw. Arylolefin löst sich im Lösungsmittel, der Ammoniak entweicht gasförmig und kann zurückgewonnen werden. Das pulverförmige Lithiumamid wird vom Lösungsmittel abgetrennt und bei Bedarf getrocknet.

[0013] Von Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann (womit das Produkt keiner thermischen Belastung ausgesetzt ist), dass das Produkt von großer Reinheit ist (Verunreinigungen können mit dem Lösungsmittel abgetrennt werden), dass kein Wasserstoff entsteht und dass der Ammoniak, der ja frei von Wasserstoff ist, zurückgewonnen werden kann.

[0014] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung von Lithiumbronze in Hexan

[0015] In einem 500-ml-Doppelmantelreaktor wurden bei 20 °C 1,39 g Lithium-Granulat (0,2 mol) in 150 ml Hexan vorgelegt. Der Ammoniak (0,8 mol, ca. 20 Liter) wurde in dem Maße eingeleitet, dass dieser absorbiert wurde und möglichst nicht entwich. Der Reaktionsstart war durch die freiwerdende Lösungswärme und durch die Verfärbung der Lithiumoberfläche von silbrig nach bronzefarben zu erkennen. Die entstehende Reaktionswärme wurde über die Mantelkühlung abgeführt. Als alles Lithium zur Lithiumbronze verflüssigt war (nach ca. 3 Stunden), wurde die Ammoniakzugabe beendet. Erhalten wurde ein flüssiges 2-phasiges Solvenssystem, bei dem die kupferfarbene Lithiumbronze oben aufschwamm.

Beispiel 2: Herstellung von Li-amid mit Styrol

[0016] Zu dem 2-phasigen System von 0,2 mol Lithiumbronze in 150 ml Hexan aus Beispiel 1 wurden bei einer Temperatur von 20 °C 11,5 ml (0,1 mol) Styrol innerhalb von 115 Minuten zudosiert. Unter Wärmetönung entstanden Li-amid und 0,6 mol NH_3 (ca. 15 l), welcher kontinuierlich freigesetzt wurde. Der Reaktionsansatz wurde nachgerührt, bis keine Lithiumbronze mehr aufschwamm. Das hellgraue Li-amid sedimentierte bei Rührerstillstand zu Boden, die überstehende Hexanlösung war farblos und klar. Der Reaktionsansatz wurde über G-3 filtriert und mit 3 x 20 ml Hexan nachgewaschen, der Filtrückstand im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Lithiumamid wurde als 5,5 g weißes Pulver gewonnen, die isolierte Ausbeute lag bei 98 %, die Reinheit bei 97,5 %.

Beispiel 3: Herstellung von Lithiumbronze in Diethylether

[0017] Analog Beispiel 1 wurden 2,36 g Lithium-Granulat (0,34 mol) in 250 ml Diethylether bei 20 °C mit 1,36 mol NH_3 (ca. 33 l) innerhalb von 2 Stunden und 15 min umgesetzt. Die Lithiumbronze schwamm sehr sauber oben auf.

Beispiel 4: Herstellung von Li-amid mit Isopren

[0018] Analog Beispiel 2 wurden zu dem 2-phasigen System von 0,34 mol Lithiumbronze in 250 ml Diethylether aus Beispiel 3 innerhalb von 3 Stunden bei 20 °C 17 ml Isopren (0,17 mol) zudosiert. Dabei wurden 1,02 mol (ca. 24,4 l) NH_3 frei. Das entstehende Lithiumamid fiel hellgrau aus, wurde abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Erhalten wurden 7,8 g reines Lithiumamid mit einer Reinheit von > 99 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem 1. Verfahrensschritt Lithiummetall mit Ammoniak zu Lithiumbronze umgesetzt wird und in einem 2. Verfahrensschritt die Lithiumbronze in Gegenwart eines Lösungsmittels mit einem 1,3-Dien oder einem Arylolefin umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das 1,3-Dien oder das Arylolefin Butadien, Isopren, Piperylen, Dimethylbutadien, Hexadien, Styrol, Methylstyrol, Naphthalin oder Anthracen ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** im 2. Reaktionsschritt eine zur Lithiumbronze stöchiometrische Menge 1,3-Dien oder Arylolefin eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** auch der 1. Verfahrensschritt in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als jeweiliges Lösungsmittel ein acyclischer oder cyclischer aliphatischer Kohlenwasserstoff, ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Ether oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Lösungsmittel Pentan, Cyclopentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Cumol, Ethylbenzol, Tetralin, Diethylether, (Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyl-THF, Tetrahydropyran, Diisopropylether, Dibutylether, Dioxan, Methyl-tert-butylether, Glycolether oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird.

EP 1 238 944 A1

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass beide Verfahrensschritte bei Temperaturen von 0 bis 30 °C durchgeführt werden.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der freiwerdende Ammoniak zurückgewonnen wird.
9. Nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestelltes Lithiumamid.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 4986

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, X	US 5 486 343 A (SCHWINDEMAN JAMES A ET AL) 23. Januar 1996 (1996-01-23) * das ganze Dokument *	9	C01B21/092
A	* Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 4; Ansprüche *	1-8	
A	US 4 206 191 A (BACH RICARDO O ET AL) 3. Juni 1980 (1980-06-03)		
A	US 3 542 512 A (HONEYCUTT SAMMY C) 24. November 1970 (1970-11-24)		
A	US 3 917 602 A (NORMANT HENRI MARIE) 4. November 1975 (1975-11-04)		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198012 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E34, AN 1980-21840C XP002204752 & SU 674 976 A (UNIV CHUVASH), 28. Juli 1979 (1979-07-28) * Zusammenfassung *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Juli 2002	Prüfer Zalm, W
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 4986

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-07-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5486343 A	23-01-1996	WO 9703921 A1 AU 3145495 A	06-02-1997 18-02-1997
US 4206191 A	03-06-1980	KEINE	
US 3542512 A	24-11-1970	KEINE	
US 3917602 A	04-11-1975	BE 735546 A CH 494244 A DE 1933847 A1 FR 1581016 A GB 1225605 A NL 6909734 A	02-01-1970 31-07-1970 08-01-1970 12-09-1969 17-03-1971 06-01-1970
SU 674976 A	25-07-1979	SU 674976 A1	25-07-1979

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82